

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

KL. 39 c 25/01

DEUTSCHES



PATENTAMT

INTERNAT. KL. C 08 f

## AUSLEGESCHRIFT 1110869

H 36225 IVb/39c

ANMELDETAG: 25. APRIL 1959

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 13. JULI 1961

## 1

Zur Herstellung von Polyacrylamid sind bisher zwei Verfahren bekanntgeworden, nämlich die Blockpolymerisation und die Polymerisation in Lösung. Die Blockpolymerisation führt unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung von Imidbrücken zu stark vernetzten wasserunlöslichen Produkten. Die Polymerisation von Acrylamid in organischen Lösungsmitteln, z. B. Methanol, liefert ein Produkt, welches zwar wasserlöslich ist, jedoch ein verhältnismäßig niedriges Molekulargewicht aufweist. Das bisher gebräuchlichste Verfahren, nämlich die Polymerisation in wässriger Lösung, führt zu hochmolekularen Polymerisaten, die in Wasser löslich sind. Dieses Verfahren besitzt jedoch mehrere Nachteile. Vor allem ist es notwendig, in verhältnismäßig verdünnter Lösung zu arbeiten, da die Polymerisation von Acrylamidlösungen, die mehr als 10% des Monomeren enthalten, vernetzte wasserunlösliche Produkte liefert. Ein weiterer Nachteil ist der, daß die zunehmende Viskosität der Polymerisationslösung die Abführung der Reaktionswärme erschwert. Dies hat zur Folge, daß je nach der Polymerisationsgeschwindigkeit, Größe des Ansatzes, Art der Kühlung und anderen Faktoren erhebliche Unterschiede in der Molekülgröße des erhaltenen Produkts auftreten, d. h. daß die Reaktion schlecht reproduzierbar ist. Ein weiterer Nachteil der Polymerisation von Acrylamid in Wasser besteht darin, daß zur Gewinnung von festem Polyacrylamid das Produkt aus der wässrigen Reaktionslösung mit großen Mengen an Methanol (etwa 20 bis 30 l Methanol/1 kg des Polymerisats) gefällt werden muß.

Gegenstand der vorliegenden Patentanmeldung ist ein neues Verfahren zur Herstellung von festen, wasserlöslichen Polymerisaten oder Mischpolymerisaten des Acrylamids oder anderer wasserlöslicher polymerisierbarer Verbindungen. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man Acrylamid oder andere wasserlösliche polymerisierbare Verbindungen oder Gemische solcher Verbindungen in fein verteilter flüssiger Form in einem organischen Reaktionsmedium, in welchem sich das Monomere bzw. die Monomeren nicht oder nur wenig lösen, sowie in Gegenwart eines Dispergiermittels und eines Polymerisationskatalysators polymerisiert. Im Falle einer Mischpolymerisation können auch solche Monomeren mitverwendet werden, die in dem betreffenden Reaktionsmedium löslich sind. Auf diese Weise wird ein Polymerisat in Form eines mehr oder weniger groben Pulvers oder in Form von Perlen erhalten, das von dem organischen Reaktionsmedium leicht abgetrennt werden kann und sich ohne Schwierigkeiten in Wasser löst.

## Verfahren zur Herstellung fester wasserlöslicher Polymerisate oder Mischpolymerisate

Anmelder:

Henkel & Cie. G. m. b. H.,  
Düsseldorf-Holthausen, Henkelstr. 67

Dr. Hans Zoebelin, Düsseldorf-Eller,  
und Dr. Manfred Dohr, Düsseldorf,  
sind als Erfinder genannt worden

## 2

Wasserlösliche polymerisierbare Verbindungen, die an Stelle oder vorzugsweise gemeinsam mit Acrylamid als Ausgangsstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden können, sind z. B. Allylalkohol, Acrylsäureäthanolamid, Methacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Aconitsäure, Acrylsäureäthylenglykolester, Acrylsäureglycerinester, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäureimid, Maleinsäureäthylenglykolester.

Als organisches Reaktionsmedium haben sich vor allem aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe bewährt. Geeignete Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Erdöldestillate mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol. Als besonders geeignet haben sich aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere das Toluol, erwiesen. Das Mengenverhältnis Kohlenwasserstoff zu Monomerem bzw. Monomerengemisch beträgt vorzugsweise 2 : 1 bis 10 : 1. An Stelle von Kohlenwasserstoffen kann man eine Anzahl anderer organischer Verbindungen verwenden, z. B. verschiedene Äther, Ester, Ketone und Alkohole, vorzugsweise solche, die mehr als 6 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, vorausgesetzt, daß sie einerseits die Monomeren, insbesondere das Acrylamid, nicht in erheblichem Maße lösen, andererseits für das verwendete Dispergiermittel ein ausreichendes Lösevermögen besitzen und die Polymerisation nicht nachteilig beeinflussen. Derartige Verbindungen sind z. B. Diamyläther, Dicyclo-

1 110 869

3

hexyläther, Methyloctyläther, Buttersäureamylester, Benzoesäurehexylester, Octanon-2.

Als Dispergiermittel kommen vor allem solche Produkte in Frage, die in dem betreffenden organischen Reaktionsmedium löslich sind, z. B. Fettsäureäthanolamide, Anlagerungsprodukte von Äthylenoxyd an Fettalkohole oder Fettsäuren, geblasene ungesättigte Fette.

Besonders vorteilhaft ist es, als Dispergiermittel hochmolekulare, in dem betreffenden Reaktionsmedium lösliche Verbindungen zu verwenden, die polare Gruppen, z. B. Hydroxyl-, Carboxyl-, Carbonamid- oder Sulfonatgruppen, enthalten. Solche Stoffe sind auf Grund ihrer Schutzkolloidwirkung zur Herstellung stabiler Dispersionen besonders geeignet. Derartige Produkte sind z. B. Polyvinylacetat, dessen Acetatgruppen zu einem kleinen Teil verseift sind, Celluloseester und Celluloseäther mit einem gewissen Gehalt an freien Hydroxylgruppen, z. B. Äthylcellulose, Celluloseacetat oder Celluloseacetobutyrat mit freien OH-Gruppen. Als Dispergiermittel kommen ferner Mischpolymerisate von unpolaren Monomeren, deren Polymerisate in dem verwendeten Reaktionsmedium löslich sind, und einem kleineren Anteil an polaren Monomeren in Frage. So können beispielsweise Mischpolymerisate aus Styrol und kleinen Mengen Acrylamid oder Acrylsäure oder aus Styrol, Vinylchlorid und Acrylsäure oder Maleinsäureanhydrid, ferner aus Vinylacetat oder Acrylester und Acrylsäure verwendet werden.

In manchen Fällen ist es zweckmäßig, dem Ansatz neben den genannten Dispergiermitteln weitere Hilfsstoffe zuzusetzen, z. B. Siliconöl, oberflächenaktive Substanzen. Durch solche Zusätze läßt sich oft das unerwünschte Ansetzen des Polymeren an der Wand des Reaktionsgefäßes völlig verhindern.

Es kann ferner zweckmäßig sein, das spezifische Gewicht des organischen Reaktionsmediums dem des Monomeren anzugleichen. Dies ist in einfacher Weise durch Zusatz spezifisch schwerer organischer Flüssigkeiten, z. B. Brombenzol, möglich.

Als Katalysatoren kommen die verschiedensten organischen oder anorganischen Peroxyde in Frage, ferner verschiedene Azoverbindungen, wie Azoisobuttersäuredinitril. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von Alkali- oder Ammoniumpersulfat oder von Wasserstoffperoxyd erwiesen. Die Wirksamkeit des Katalysators kann durch aktivierende Zusätze, z. B. Reduktionsmittel, gesteigert werden. Gute Ergebnisse wurden z. B. mit einem Gemisch aus  $K_2S_2O_8$  und Natrium-Formaldehydsulfoxylat erzielt. Außerdem ist es möglich, dem Ansatz übliche Molgewichtsregler, z. B. aliphatische Halogen- oder Schwefelverbindungen, wie Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform, zuzusetzen.

Die Polymerisation wird meist bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise zwischen 50 und 100° C, durchgeführt. Die Temperatur muß mindestens so hoch sein, daß das Monomere bzw. das Monomeren-gemisch in flüssigem Zustand vorliegt. Der Schmelzpunkt des reinen Acrylamids liegt bei 82° C. Er sinkt jedoch in Gegenwart von beispielsweise Toluol auf etwa 75° C ab. Gemische aus verschiedenen Monomeren, die bei tieferen Temperaturen noch flüssig sind, können mit Hilfe entsprechend aktiver Katalysatorsysteme unter Umständen auch schon bei Zimmertemperatur polymerisiert werden. Man kann auch durch Zusatz kleiner Mengen Wasser den

4

Schmelzpunkt herabsetzen. Durch Zusatz kleiner Wassermengen bis etwa 5% läßt sich gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamen.

#### Beispiel 1

Die in diesem und in den folgenden Beispielen beschriebenen Versuche wurden in einem Dreihalskolben von 500 cm<sup>3</sup> Fassungsvermögen durchgeführt, welcher mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Rückflußkühler versehen war.

In diesem Kolben wurde unter kräftigem Rühren und Erwärmen mittels eines Wasserbades von 90° C ein Gemisch aus 50 g Acrylamid, 0,5 g Kaliumpersulfat und einer Lösung von 5 g Celluloseacetobutyrat mit freien OH-Gruppen in 200 cm<sup>3</sup> Toluol gegeben. Nach kurzer Zeit schmolz das Acrylamid und verteilte sich in dem Toluol. Einige Minuten später setzte die Polymerisation ein, was durch ein Ansteigen der Temperatur von 90° C auf etwa 105° C deutlich erkennbar war. Daraufhin wurde das Wasserbad rasch entfernt und durch ein Eisbad ersetzt, bis die Temperatur wieder auf 90° C abgesunken war. Dann wurde das Eisbad entfernt und die Reaktionsmischung so lange weitergerührt, bis sie auf Zimmertemperatur abgekühlt war. Nach Abstellen des Rührers setzte sich das Polymerisat in Form weißer Perlen ab und wurde von dem Toluol durch Dekantieren befreit. Das Produkt wurde mehrmals mit Methanol gewaschen und anschließend getrocknet. Die Ausbeute betrug 30 g.

#### Beispiel 2

In der gleichen Apparatur, wie im Beispiel 1 beschrieben, wurde ein Gemisch von 50 g Acrylamid, 1 g Wasser, 0,5 g Siliconöl, 0,5 g  $K_2S_2O_8$  und einer Lösung von 10 g Celluloseacetobutyrat mit freien OH-Gruppen in 300 cm<sup>3</sup> Toluol unter kräftigem Rühren auf 75° C erwärmt. Dem Reaktionsgemisch wurde vorher so viel Brombenzol zugesetzt, daß die Dichte des organischen Reaktionsmediums die Dichte des geschmolzenen Acrylamids erreichte. Nach etwa 30 Minuten setzte die Polymerisation langsam ein, was durch einen Temperaturanstieg auf 90° C zu erkennen war. Bei dieser Temperatur wurde das Gemisch anschließend 1 Stunde gerührt und danach, wie im Beispiel 1 beschrieben, aufgearbeitet. Es wurden 36,5 g Polymerisat in Form schöner Perlen erhalten.

#### Beispiel 3

Der gleiche Ansatz wie im Beispiel 2, jedoch mit dem Unterschied, daß an Stelle von Toluol Benzol als Reaktionsmedium diente, wurde bei einer Temperatur von 75° C in der oben beschriebenen Weise polymerisiert. Es wurden 25 g Polymerisat in Form von Perlen erhalten.

#### Beispiel 4

Ein Gemisch aus 50 g Acrylamid, 300 cm<sup>3</sup> Toluol, in welchem 10 g Celluloseacetobutyrat mit freien OH-Gruppen gelöst worden waren, 1 g Wasser, 0,5 g Siliconöl, 0,5 g  $K_2S_2O_8$  und 0,25 g Natrium-Formaldehydsulfoxylat wurden in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise bei 90° C polymerisiert. Die Reaktion verlief langsam, so daß eine Kühlung nicht er-

1 110 869

5

forderlich war. Nach 6stündigem Rühren bei 90° C wurde der Versuch abgebrochen und die Mischung, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Es wurden 37,8 g Polymerisat in Form feiner Perlen erhalten.

#### Beispiel 5

Ein Gemisch aus 50 g Acrylamid, 300 cm<sup>3</sup> Toluol, in welchem 10 g Äthylcellulose mit freien OH-Gruppen gelöst waren, 1 g Wasser, 0,5 g Siliconöl und 0,5 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> wurde in der im Beispiel 4 beschriebenen Weise bei 90° C polymerisiert. Es wurden 38 g eines perl förmigen Polymerisats erhalten.

#### Beispiel 6

Ein Gemisch aus 45 g Acrylamid, 5 g Methacrylamid, 300 cm<sup>3</sup> Toluol, in welchem 10 g Celluloseacetobutyrat mit freien OH-Gruppen gelöst waren, 1 g Wasser, 0,5 g Siliconöl und 0,5 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> wurde bei 80° C in der vorstehend beschriebenen Weise polymerisiert. Es wurden 30 g des Mischpolymerisats erhalten.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von festen, wasserlöslichen Polymerisaten oder Mischpolymerisaten durch Polymerisation von wasserlöslichen Monomeren in einem organischen Reaktionsmedium, in welchem sich das Monomere bzw. die Monomeren nicht oder nur wenig lösen, sowie in Gegenwart von Polymerisationskatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Substanz im Reaktionsmedium in Gegenwart von Dispergiermitteln dispergierte Monomere bzw. Monomerengemisch bei einer mindestens so hohen Temperatur, daß das Monomere oder Monomerengemisch in flüssigem Zustand vorliegt, polymerisiert, wobei im Fall einer Mischpolymerisation auch solche Monomeren mitverwendet werden können, welche in dem betreffenden Reaktionsmedium löslich sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere Acrylamid oder Gemische aus Acrylamid und anderen wasserlöslichen polymerisierbaren Verbindungen verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Reaktionsmedium einen Kohlenwasserstoff verwendet.

6

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Reaktionsmedium einen aromatischen Kohlenwasserstoff verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Reaktionsmedium Toluol verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis Kohlenwasserstoff zu Monomeren bzw. Monomerengemisch 2 : 1 bis 10 : 1 beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Dispergiermittel hochmolekulare, in dem verwendeten Reaktionsmedium lösliche Verbindungen verwendet, welche polare Gruppen enthalten.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Dispergiermittel Celluloseester oder Celluloseäther verwendet, die freie Hydroxylgruppen enthalten.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Reaktionsgemisch Siliconöl oder oberflächenaktive Substanzen zusetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Zusatz spezifisch schwerer Flüssigkeiten, wie Brombenzol, die Dichte des Reaktionsmediums der Dichte des bzw. der Monomeren angleicht.

11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymerisationskatalysator Alkali- oder Ammoniumpersulfat, gegebenenfalls gemeinsam mit einem Aktivator, verwendet.

12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise zwischen 50 und 100° C, durchführt.

13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Reaktionsgemisch kleine Mengen Wasser bis zu 5%, bezogen auf das Gewicht des Monomeren, zusetzt.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Auslegeschrift Nr. 1 015 225;  
britische Patentschrift Nr. 715 099.

In Betracht gezogene ältere Patente:

Deutsches Patent Nr. 1 081 228.